

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2003年 3月 5日

出願番号
Application Number:

特願2003-059233

[ST.10/C]:

[JP2003-059233]

出願人
Applicant(s):

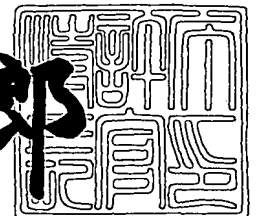
日東電工株式会社

Ryuusuke NAITOU, et al. Q76027
PROCESS OF PRODUCING POLYMER OPTICAL
WAVEGUIDE
Filing Date: July 11, 2003
Mark Boland 202-293-7060
(2)

2003年 4月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3029083

【書類名】 特許願

【整理番号】 MAC-11033

【提出日】 平成15年 3月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02B 6/13

【発明の名称】 ポリイミド光導波路の製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

 【氏名】 内藤 龍介

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

 【氏名】 望月 周

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

 【氏名】 宗 和範

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

 【氏名】 貞瀬 直樹

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

 【氏名】 福岡 孝博

【特許出願人】

 【識別番号】 000003964

【氏名又は名称】 日東電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079120

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧野 逸郎

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-208428

【出願日】 平成14年 7月17日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011914

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9103014

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリマー光導波路の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 基板上にアンダークラッド層を形成する工程、

(b) 1, 4-ジヒドロピリジン誘導体と樹脂とを含む感光性樹脂組成物層を上記アンダークラッド層上に形成する工程、

(c) 上記感光性樹脂組成物層のコアパターンに対応する領域にマスクを介して紫外線を照射して、上記感光性樹脂組成物層に紫外線露光部と紫外線非露光部とを形成する工程、

(d) 上記感光性樹脂組成物層の紫外線露光部と紫外線非露光部とを加熱する工程、

(e) 上記加熱後の感光性樹脂組成物層の上にオーバークラッド層を形成する工程

を含むことを特徴とするポリマー光導波路の製造方法。

【請求項 2】

感光性樹脂組成物が樹脂 100 重量部に対して 1, 4-ジヒドロピリジン誘導体 0.01 重量部以上、10 重量部未満の範囲で含む請求項 1 に記載のポリマー光導波路の製造方法。

【請求項 3】

樹脂がポリアミド酸である請求項 1 又は 2 に記載のポリマー光導波路の製造方法。

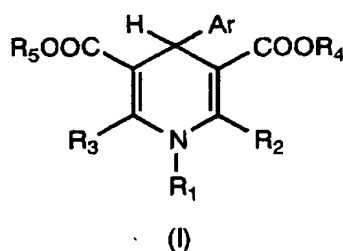
【請求項 4】

樹脂がポリカルボジイミドである請求項 1 又は 2 に記載のポリマー光導波路の製造方法。

【請求項 5】

1, 4-ジヒドロピリジン誘導体が一般式 (I)

【化 1】



(式中、Ar は 1, 4-ジヒドロピリジン環への結合位置に対してオルソ位にニトロ基を有する芳香族基を示し、R₁ は水素原子又は炭素原子数 1～3 のアルキル基を示し、R₂、R₃、R₄ 及び R₅ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数 1 又は 2 のアルキル基を示す。)

で表されるものである請求項 1 又は 2 に記載のポリマー光導波路の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光回路、光スイッチ、光合分波器等において好適に用いることができるポリマー光導波路の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

光ファイバの開発による光通信システムの実用化に伴い、光導波路構造を用いた多種多様な光通信デバイスが開発が求められている。一般に、光導波路材料に要求される特性としては、光伝搬損失が小さいこと、耐熱性と耐湿性を有すること、屈折率と膜厚を制御できること等を挙げることができる。このような光導波路材料として、近年、合成樹脂の使用が検討されており、なかでも、ポリイミド樹脂が多く、合成樹脂のなかでも、最も高い耐熱性を有しているため、最近になって、特に、注目を集めている。

【0003】

従来、ポリイミド樹脂からなる光回路は、一般に、次のようなドライプロセスによって形成されている。即ち、先ず、ポリイミド樹脂前駆体であるポリアミド

酸をN,N-ジメチルアセトアミドやN-メチル-2-ピロリドン等の極性溶媒中に溶解させて、ポリアミド酸ワニスとし、これをスピンコート法やキャストイング法によって基板上に塗布し、加熱して、溶剤を除去すると共に、ポリアミド酸を閉環、イミド化させて、ポリイミド樹脂膜を形成し、この後、酸素プラズマ等を用いた選択イオンエッチング（RIE、Reactive Ion Etching）法によって上記ポリイミド樹脂膜に光回路としてのパターンを形成するのである。

【0004】

しかし、このような従来のドライプロセスによれば、光回路の形成に長時間を要するのみならず、加工領域に制限があるので、自ずから、製造コストが嵩む問題がある。更に、このようなドライプロセスによれば、形成されるパターンの壁面（側面）が平坦でないので、光回路に光を導波する際に散乱損失が大きくなる問題もある。

【0005】

これに対して、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物、即ち、感光性ポリアミド酸樹脂組成物のウェットプロセスによってパターンを形成する方法、即ち、所要のパターンに対応する感光性ポリアミド酸樹脂組成物層の領域に紫外線を照射した後、現像して、紫外線照射部に対応するパターンを得る方法も、既に、知られている（例えば、特許文献1参照）。

【0006】

そこで、この方法を利用して、光導波路を製造するには、例えば、図1（A）に示すように、基板1上にアンダークラッド層2を形成した後、図1（B）に示すように、このアンダークラッド層2上に感光性ポリアミド酸樹脂組成物層3を形成し、次いで、図1（C）に示すように、所要のコアパターンが得られるように、ガラスマスク4を介して、上記感光性ポリアミド酸樹脂組成物層3に紫外線を照射する。この後、感光性ポリアミド酸樹脂組成物層を現像液で処理して、紫外線露光部を残し、紫外線非露光部を除去して、図1（D）に示すように、アンダークラッド層2上に所要のパターンを有するコア層5を形成する。次いで、図1（E）に示すように、このようなコアパターン上にオーバークラッド層6を形成して、埋め込み型光導波路を得る。

【0007】

このように、感光性ポリアミド酸樹脂組成物の紫外線照射とその後の現像工程を含むウェットプロセスによれば、上述したドライプロセスにおけるような問題はないが、しかし、得られるパターンについて、新たな問題がある。即ち、現像工程を含むウェットプロセスによれば、エッチング槽の形状や実サンプルのパターンによって液回りが異なり、パターンニング性に大きい影響が生じるので、高精度で再現よく目的のパターンを得ることが困難である。また、現像液中の不純物が目的とするパターンに付着して、部分的にエッチング不良を生じる場合もある。

【0008】

更に、上記現像工程を含むウェットプロセスによれば、紫外線非露光部を除去し、紫外線露光部に対応して、コア層を形成するので、このようなコアパターン上にオーバークラッド層を形成する際には、コア層に基づく段差を均して、オーバークラッド層の表面を平坦にしなければならないという新たな問題が生じる。特に、コア層上にポリイミドからなるオーバークラッド層を形成する場合、ポリイミドは、通常、その前駆体であるポリアミド酸の溶液をパターン上に塗布し、加熱、硬化（イミド化）させて形成されるので、この際の溶媒の揮発による体積収縮が大きく、かくして、コア層によって形成される5～10 μm 程度の段差を均して、オーバークラッド層の表面を平坦にすることは困難である。

【0009】

そこで、現像工程を含まないウェットプロセスによるポリマー光導波路の製造方法も既に知られている。即ち、光重合開始剤及び熱重合開始剤をむ高屈折率の熱・紫外線硬化性樹脂を基板上にコーティングして、樹脂層を形成した後、先ず、この樹脂層に光照射し、架橋させて、コア部を形成し、次に、樹脂層を加熱し、紫外線未露光部を熱硬化させて、より低屈折率の熱硬化樹脂からなるクラッド部を上記コア部の側面に形成し、更に、このように、コア部とクラッド部とからなる樹脂層の上に上部クラッド部を形成して、光導波路を製造するのである（特許文献2参照）。

【0010】

このような方法によれば、ウェットプロセスによりながら、現像工程を含まないので、上述した問題は生じないが、しかし、他方において、用いる樹脂が光重合性と熱重合性とを有しなければならず、従って、用いる樹脂が非常に限定されることとなる。

【0011】

【特許文献1】特開平2-201322号公報

【特許文献2】特開2002-208428号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者らは、従来のウェットプロセスによるポリマー光導波路の製造における上述した問題を解決するために鋭意研究した結果、任意の樹脂に感光剤として1, 4-ジヒドロピリジン誘導体を配合して、感光性樹脂組成物とし、これに光照射した後、加熱すれば、上記1, 4-ジヒドロピリジン誘導体の分解物の残存成分その量が樹脂層の屈折率に影響を及ぼし、その結果として、樹脂組成物層の露光部と非露光部との間に屈折率に有効な差異を有せしめることができ、かくして、現像工程を含まないウェットプロセスによりながら、しかも、任意の樹脂を用いて、ポリマー光導波路構造を形成できることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0013】

従って、本発明は、ウェットプロセスによりながら、現像工程を含まず、従って、コア層上にオーバークラッド層を平坦に形成することができ、しかも、用いる樹脂を自由に選択することができるポリマー光導波路の製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、

(a) 基板上にアンダークラッド層を形成する工程、

(b) 1, 4-ジヒドロピリジン誘導体と樹脂とを含む感光性樹脂組成物層を上記アンダークラッド層上に形成する工程、

(c) 上記感光性樹脂組成物層のコアパターンに対応する領域にマスクを介して紫外線を照射して、上記感光性樹脂組成物層に紫外線露光部と紫外線非露光部とを形成する工程、

(d) 上記感光性樹脂組成物層の紫外線露光部と紫外線非露光部とを加熱する工程、

(e) 上記加熱後の感光性樹脂組成物層の上にオーバークラッド層を形成する工程

を含むことを特徴とするポリマー光導波路の製造方法が提供される。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の方法においては、後述するように、樹脂に感光剤として1，4-ジヒドロピリジン誘導体を配合して、感光性樹脂組成物とし、この感光性樹脂組成物に紫外線照射した後、加熱して、紫外線露光部と未露光部との間で樹脂層の屈折率に有効な差を生じさせ、かくして、コア層とクラッド層とを形成するので、用いる樹脂は、特に、制限されない。

【0016】

従って、本発明において用いる樹脂として、例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等のメタクリレート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリノルボルネン、エポキシ系樹脂、ポリアリール、ポリイミド、ポリカルボジイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、ポリアミド、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体等のスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル等のポリアリーレンエーテル、ポリアリレート、ポリアセタール、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトンやポリエーテルケトンケトン等のポリエーテルケトン類、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等を挙げることができる。また、フッ化ビニリデン系樹脂、ヘキサフルオロプロピレン系樹脂、ヘキサフルオロアセトン系樹脂等のフッ素系樹脂も用いることもできる。

【0017】

これらの樹脂にはポリシラン等のポリシラン系ポリマーが配合されていてもよい。樹脂にポリシラン系ポリマーを配合すると、樹脂の機械的特性が向上する。このようなポリシラン系ポリマーとしては、例えば、ポリシラン等のポリ（アルキルシラン）、ポリ（メチルシクロヘキシルシラン）等のポリ（アルキルシクロアルキルシラン）、ポリ（メチルフェニルシラン）等のポリ（アルキルアリーールシラン）、ポリ（ジフェニルシラン）等のポリ（アリーールアリーールシラン）等を挙げることができる。

【0018】

しかし、本発明によれば、上述した種々の樹脂のなかでも、耐熱性にすぐれる点から、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、エポキシ系樹脂、ポリカルボジイミド、フッ素樹脂、ポリシラン系樹脂等が特に好ましく用いられる。また、透明性の点から、フッ素を分子中に有する樹脂、例えば、フッ素化ポリイミド、フッ素化エポキシ樹脂、フッ素樹脂等が好ましく用いられる。

【0019】

特に、本発明によれば、樹脂としては、耐熱性にすぐれ、しかも、性能にすぐれる光導波路を与える（分子中にフッ素原子を有する）ポリイミドやポリカルボジイミドが最も好ましい。そこで、以下、樹脂として、ポリイミド又はポリカルボジイミドからなる本発明によるポリマー光導波路の製造について説明する。

【0020】

先ず、本発明に従って、ポリイミドからなる光導波路を製造するには、ポリアミド酸に1,4-ジヒドロピリジン誘導体を配合して、感光性ポリアミド酸樹脂組成物とし、これを用いて基板上にコア層とクラッド層を形成し、更に、この上にオーバークラッド層を形成する。

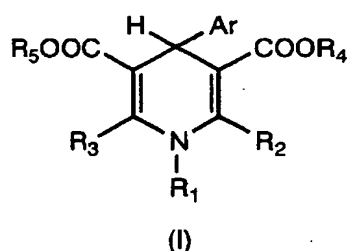
【0021】

ポリアミド酸を樹脂成分とする感光性ポリアミド酸樹脂組成物は、

- (i) テトラカルボン酸二無水物とジアミンとから得られるポリアミド酸と、
- (ii) このポリアミド酸100重量部に対して、一般式(I)

【0022】

【化 2】



【0023】

(式中、Ar は 1, 4-ジヒドロピリジン環への結合位置に対してオルソ位にニトロ基を有する芳香族基を示し、R₁ は水素原子又は炭素原子数 1～3 のアルキル基を示し、R₂、R₃、R₄ 及び R₅ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数 1 又は 2 のアルキル基を示す。)

で表される 1, 4-ジヒドロピリジン誘導体からなる感光剤 0.01 重量部以上、10 重量部未満とからなるものである。

【0024】

本発明において、上記テトラカルボン酸二無水物としては、特に、限定されるものではないが、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン酸二無水物等を挙げることができる。

【0025】

しかし、本発明によれば、上記テトラカルボン酸二無水物としては、特に、分子内にフッ素原子を含有するもの(以下、フッ素置換テトラカルボン酸二無水物という。)が好ましい。このようなフッ素置換テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリ

フルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン二無水物、(トリフルオロメチル) ピロメリット酸二無水物、ジ(トリフルオロメチル) ピロメリット酸二無水物、ジ(ヘプタフルオロプロピル) ピロメリット酸二無水物等を挙げることができる。

【0026】

他方、上記ジアミンとしては、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル) プロパン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル等を挙げることができる。

【0027】

しかし、テトラカルボン酸二無水物におけると同様に、本発明によれば、上記ジアミンとしては、特に、分子内にフッ素原子を含有するもの(以下、フッ素置換ジアミンという。)が好ましい。このようなフッ素置換ジアミンとしては、例えば、2, 2'-ビス(トリフルオロメトキシ)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TFMOB)、3, 3'-ジアミノ-5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン(BAAF)、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(HFBAPP)、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TFMB)、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(BIS-AP-AF)、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン(BIS-AT-AF)、2, 2'-ジフルオロベンジジン(FBZ)、4, 4'-ビス(アミノオクタフルオロ)ビフェニル、3, 5-ジアミノベンゾトリフルオライド、1, 3-ジアミノ-2, 4, 5, 6-テトラフルオロベンゼン等を挙げることができる。

【0028】

本発明によれば、上記ポリアミド酸は、上述したようなテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを常法に従って反応させることによって得ることができる。即ち、例えば、窒素雰囲気下、ジアミンを適宜の有機溶媒に溶解させた溶液にこのジアミンと等モル量のテトラカルボン酸二無水物を加え、室温にて、5～20時間程度、攪拌すれば、ポリアミド酸を粘性のある溶液として得ることができる。

【0029】

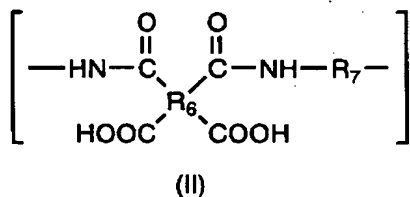
上記溶媒としては、従来より、ポリアミド酸の製造に用いられるものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、N，N-ジメチルアセトアミド（DMAc）やN-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の極性溶媒が好ましく用いられ、特に、熱分解せず、透明性にすぐれるという点から、DMAcが好ましく用いられる。

【0030】

本発明によれば、このようにして得られるポリアミド酸のなかでも、次の一般式（II）

【0031】

【化3】

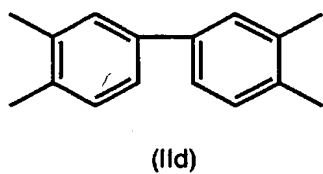
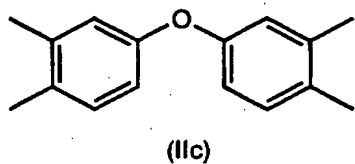
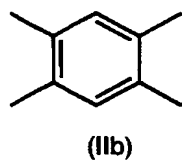
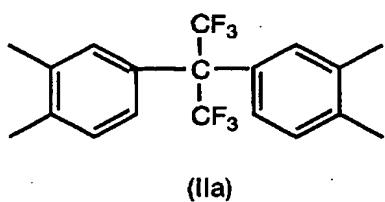


【0032】

（式中、R₆ は次式（IIa）、（IIb）、（IIc）及び（IId）

【0033】

【化4】

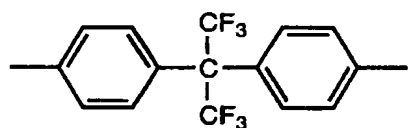


【0034】

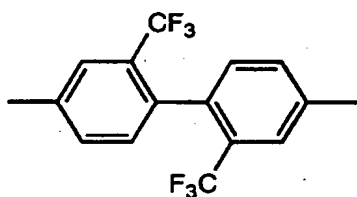
で表される4価基から選ばれる少なくとも1つの4価基を示し、 R_7 は次式 (IIe)、(IIIf)、(IIIg) 及び (IIH)

【0035】

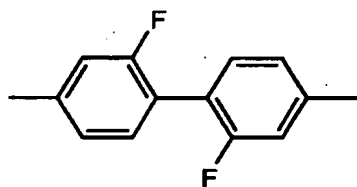
【化5】



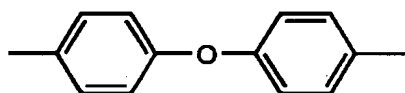
(Ile)



(IIIf)



(IIIg)



(IIh)

【0036】

で表される2価基から選ばれる少なくとも1つの2価基を示す。)

で表される繰返し単位を有するポリアミド酸を用いて得られるポリイミド樹脂が低い屈折率を有し、また、光導波路におけるコア層とする場合に、クラッドとの屈折率差を容易に調整することができるので好ましく用いられる。

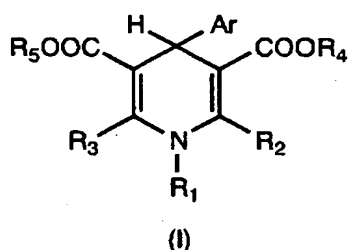
【0037】

本発明において、ポリアミド酸を樹脂成分とする感光性ポリアミド酸樹脂組成

物は、このようなポリアミド酸100重量部に対して、一般式(I)

【0038】

【化6】



【0039】

(式中、Arは1,4-ジヒドロピリジン環への結合位置に対してオルソ位にニトロ基を有する芳香族基を示し、R₁は水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を示し、R₂、R₃、R₄及びR₅はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数1又は2のアルキル基を示す。)

で表される1,4-ジヒドロピリジン誘導体を感光剤として0.01重量部以上、10重量部未満を配合してなるものである。

【0040】

上記感光剤の具体例として、例えば、1-エチル-3,5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1,4-ジヒドロピリジン、1-メチル-3,5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1,4-ジヒドロピリジン、1-プロピル-3,5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1,4-ジヒドロピリジン、1-プロピル-3,5-ジエトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1,4-ジヒドロピリジン等を挙げることができる。

【0041】

しかし、本発明によれば、上述した種々の感光剤のなかでも、特に、コストとC-H結合による光吸収が少ないという点から、1-エチル-3,5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1,4-ジヒドロピリジン(以下、EDHPという。)が好ましく用いられる。

【0042】

このような1, 4-ジヒドロピリジン誘導体は、例えば、置換ベンズアルデヒドとその2倍モル量のアルキルプロピオレート（プロパルギル酸アルキルエステル）と相当する第1級アミンとを氷酢酸中で還流下に反応させることによって得ることができる（Khim. Geterotsikl. Soed., pp. 1067-1071, 1982）。

【0043】

このような感光剤は、前記ポリアミド酸100重量部に対して、0.01重量部以上、10重量部未満の範囲で用いられ、好ましくは、0.1～5重量部の範囲で用いられる。本発明によれば、前記ポリアミド酸100重量部に対して、感光剤を10重量部以上用いて、感光性樹脂組成物とすれば、これより得られるポリイミド樹脂が近赤外領域において光吸収するようになる。しかし、感光剤の配合割合が前記ポリアミド酸100重量部に対して、0.01重量部未満では、得られる感光性樹脂組成物に紫外線照射しても、露光部と非露光部との間に光導波路構造を可能とするような屈折率差を与えることができない。

【0044】

本発明によれば、前述したように、ポリアミド酸の構造中にフッ素原子を導入することによって、ポリアミド酸の透明性が向上し、その結果として、ポリアミド酸に対する感光剤の割合を低減し、更に、露光量をも低減しても、光に対して十分な感度を有し、露光後、露光部と非露光部との間に有効な屈折率差を与えることができる。

【0045】

即ち、ポリアミド酸の構造中にフッ素原子を導入することによって、そのような感光性樹脂組成物を露光させるための露光量を、ポリアミド酸を樹脂成分とする従来から知られている感光性樹脂組成物に比べて低減することができる。即ち、従来のポリアミド酸を樹脂成分とする感光性樹脂組成物においては、適正な露光量が $300 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$ であるのに対して、ポリアミド酸の構造中にフッ素原子を導入した感光性樹脂組成物によれば、 $5 \sim 20 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲の露光量によって、十分な解像が可能である。

【0046】

本発明によれば、適宜の基板上にアンダークラッド層を形成した後、好ましくは、上述したように、その構造中にフッ素原子を導入したポリアミド酸に前記感光剤を配合してなる感光性樹脂組成物を上記アンダークラッド層上に塗布し、乾燥させて、感光性樹脂組成物層を形成し、次いで、この感光性樹脂組成物層の所要のコアパターンに対応する領域にマスクを介して紫外線を照射して、感光性樹脂組成物層に上記コアパターンに対応する紫外線露光部と紫外線非露光部とを形成し、この後、この感光性樹脂組成物層の上記紫外線露光部と紫外線非露光部を共に加熱し、イミド化して、上記紫外線露光部のポリイミドからなるコア層と紫外線非露光部のポリイミドからなるクラッド層とを含むポリイミド層を形成し、更に、このポリイミド層の上にオーバークラッド層を形成し、かくして、ポリイミド光導波路を得る。

【 0 0 4 7 】

このように、アンダークラッド層を形成し、このアンダークラッド層の上にコア層とクラッド層とを有するポリイミド層を形成し、更に、このポリイミド層上にオーバークラッド層を形成して、埋め込み型の光導波路構造とする場合、コア層の周囲のクラッド層の屈折率は、コア層の屈折率よりも低くする必要がある。対照性の点からは、周囲のクラッドの屈折率はすべて同じであることが好ましい。従って、例えば、オーバークラッド層とアンダークラッド層とを同じポリイミドから形成することができる。

【 0 0 4 8 】

以下に、本発明によるポリマー光導波路の製造方法を、ポリアミド酸を樹脂成分とする感光性ポリアミド酸樹脂組成物を用いる場合を例にとって、詳細に説明する。

【 0 0 4 9 】

本発明の方法によれば、第1の工程(a)として、適宜の基板上にアンダークラッド層を形成する。このアンダークラッド層は、例えば、常法に従って、ポリイミドから形成すればよく、この場合、特に、用いるポリイミドやその方法において、特に、限定されるものではない。しかし、前述したような感光性ポリアミド酸樹脂組成物を基板上に塗布し、乾燥させた後、露光せずに、そのまま加熱し

、硬化（イミド化）させて、アンダークラッド層を形成してもよい。上記加熱（イミド化）温度は、通常、300～400℃の範囲であり、真空下又は窒素雰囲気下に脱溶剤しつつ、ポリアミド酸を硬化させる。

【0050】

上記基板としては、従来より知られているものが適宜に用いられる。例えば、基板としては、シリコン基板、石英基板、金属箔、ガラス板、高分子フィルム等が用いられるが、しかし、これらに限定されるものではない。

【0051】

次いで、第2の工程（b）として、上記アンダークラッド層の上に前述した感光性ポリアミド酸樹脂組成物を塗布し、乾燥させて、感光性ポリアミド酸樹脂組成物層を形成する。感光性ポリアミド酸樹脂組成物を基材の表面に塗布する方法は、特に限定されるものではなく、例えば、スピンコート法やキャストイング法等の一般的な成膜方法を用いることができる。

【0052】

次いで、第3の工程（c）として、上記感光性ポリアミド酸樹脂組成物層の所要のコアパターンに対応する領域にマスクを介して紫外線を照射する。紫外線の照射手段としては、一般に、感光性樹脂の紫外線照射に用いられている通常の高圧水銀灯を用いることができる。

【0053】

本発明によれば、前述したポリアミド酸への感光剤の配合量を0.01重量部以上、10重量部未満の範囲内で調整することによって、得られる感光性ポリアミド酸樹脂組成物の露光部と非露光部の加熱、硬化（イミド化）後の屈折率差を調節することができる。即ち、一般に、ポリアミド酸への感光剤の配合量を多くするほど、露光部の加熱、硬化（イミド化）後の屈折率は大きくなる。更に、露光部の残存感光剤（分解物）の揮発しやすさと、非露光部の残存感光剤（分解物）の揮発のしやすさは異なるので、加熱、硬化（イミド化）工程での熱プロファイルを変化させることによって、両者での残存量に差異をもたせることができ、結果として、屈折率に有効な差異を有せしめることができる。

【0054】

そこで、本発明の方法によれば、第4の工程(d)として、上記感光性ポリアミド酸樹脂組成物層の紫外線露光部と紫外線非露光部を共に加熱、硬化(イミド化)させて、上記コアパターンに対応する紫外線露光部のポリイミドからなるコア層と紫外線非露光部のポリイミドからなるクラッド層とを有するポリイミド層を形成する。本発明に従って、このようにして、コア層とクラッド層を形成すれば、コア層はクラッド層よりも高い屈折率を有する。

【0055】

本発明によれば、このように、感光性ポリアミド酸樹脂組成物のコアパターンに対応する領域に紫外線を照射し、紫外線非露光部と共に加熱、硬化(イミド化)する。即ち、紫外線非露光部を除去しないで、そのまま、紫外線露光部と共に加熱、硬化(イミド化)させて、クラッド層を形成させるので、従来のウェットプロセスにおけるように、コア層によって段差が形成されず、コア層とクラッド層を有するポリイミド層は平坦な表面を有する。

【0056】

上記ポリアミド酸の加熱(イミド化)温度も、前述したように、通常、300～400℃の範囲であり、真空下又は窒素雰囲気下で脱溶剤しつつ、ポリアミド酸を硬化させ、このようにして、また、上記ポリイミド樹脂の膜厚は、感光性ポリアミド酸樹脂組成物の固形分濃度、粘度、成膜条件等によって制御することができる。

【0057】

次いで、第5の工程(e)として、上記コア層とクラッド層を有するポリイミド層上にオーバークラッド層を形成する。このオーバークラッド層も、アンダークラッド層と同じく、例えば、常法に従って、ポリイミドから形成すればよく、この場合、特に、用いるポリイミドやその方法において、特に、限定されるものではない。しかし、アンダークラッド層の場合と同様に、前述した感光性ポリアミド酸樹脂組成物を基板上に塗布し、乾燥させた後、露光せずに、そのまま加熱し、硬化(イミド化)させて、オーバークラッド層を形成してもよい。

【0058】

このように、ポリアミド酸を樹脂成分とする感光性ポリアミド酸樹脂組成物を

用いる光導波路の製造方法においては、紫外線照射後の感光性樹脂層中に残存する感光剤の分解物の残存成分とその量がこの層の加熱、硬化（イミド化）後のポリイミドの屈折率に影響を及ぼす。即ち、非露光部の感光剤は、例えば、200℃程度の温度で揮発するのに対して、露光部中の感光剤は、例えば、300℃程度の温度でも、一部分が揮発するにすぎない。従って、本発明によれば、感光性ポリアミド酸樹脂組成物層に紫外線を照射した後、加熱、硬化（イミド化）させる際に、その加熱温度や昇温速度を調節することによって、得られたポリイミド膜中の感光剤の分解物の残存量を調節することができ、かくして、露光部と非露光部との間に目標とする屈折率差を得ることができる。

【0059】

また、本発明による感光性ポリアミド酸樹脂組成物層の紫外線非露光部は、これを加熱、硬化（イミド化）すれば、その際に、感光剤は、熱分解すると共に、上記層からの溶媒の除去によって分解物が樹脂中に固定されて、感光剤としての反応性は消失する。かくして、後工程において、紫外線非露光部に対応して形成されたクラッド層に如何に紫外線を照射しようとも、このクラッド層は紫外線に対して不活性であり、この点は、通常のレジストと異なる。

【0060】

本発明において、コアの周囲、即ち、クラッドを均一にするためには、下地となるアンダークラッド層とコア層を有するポリイミド層上に形成するオーバークラッド層にコア層と同じ材料を用いることが実用上、有利である。即ち、コア層、クラッド層、すべて同じ感光性ポリアミド酸樹脂組成物を用い、前述したように、コアパターンを形成させる領域にのみ、紫外線を照射した後、加熱、硬化（イミド化）させればよい。しかし、本発明によれば、オーバークラッド層は、必要に応じて、ポリイミド以外の樹脂、例えば、エポキシ樹脂やポリカーボネート樹脂を用いることもできる。

【0061】

次に、光導波路の一例として埋め込み型光導波路をとって、本発明によるポリイミド光導波路の製造方法を図面に基づいて説明する。

【0062】

図 2 (A) に示すように、基板 1 上に前述したようにして、例えば、ポリイミドからなるアンダークラッド層 2 を形成する。次いで、図 2 (B) に示すように、上記アンダークラッド層 2 上に感光性ポリアミド酸樹脂組成物を塗布し、乾燥させて、感光性ポリアミド酸樹脂組成物層 3 を形成する。

【 0 0 6 3 】

この後、図 2 (C) に示すように、所要のパターンが得られるように、ガラスマスク 4 を介して、上記感光性ポリアミド酸樹脂組成物層 3 に紫外線を照射する。このようにして、上記感光性ポリアミド酸樹脂組成物層に紫外線を照射した後、露光部と非露光部を共に加熱して、上記感光性ポリアミド酸樹脂層をイミド化させる。これによって、露光部はその光反応を完結して、ポリイミドを形成し、他方、非露光部も、後工程において紫外線に対して不活性であるポリイミドを形成する。

【 0 0 6 4 】

このようにして、図 2 (D) に示すように、露光部に対応してコア層 5 a が形成されると共に、非露光部に対応して、クラッド 5 b が形成されて、このようなコア層 5 a とクラッド 5 b を有するポリイミド層 7 をアンダークラッド層上に得る。最後に、図 2 (E) に示すように、上記ポリイミド層 7 上に前述したようにして、オーバークラッド層 6 を形成すれば、埋め込み型光導波路を得ることができる。

【 0 0 6 5 】

埋め込み型フレキシブル光導波路も、上記埋め込み型光導波路と同様に製造することができる。即ち、先ず、最終工程でのエッチングが可能であり、且つ、後述するアンダークラッド層との剥離が可能な材質からなる基板上に、前述した埋め込み型光導波路の場合と同様にして、アンダークラッド層を形成する。上記基板としては、上記要求特性を満たせば、特に、限定されるものではないが、例えば、金属、無機材料、有機フィルム等が用いられる。

【 0 0 6 6 】

次に、このアンダークラッド層上に、このアンダークラッド層よりも屈折率の高いポリイミド樹脂を与える感光性ポリアミド酸樹脂組成物層を形成する。次い

で、前述した埋め込み型光導波路の製造方法と同様にして、所望のパターンが得られるように、所要のコアパターンに対応する感光性ポリアミド酸樹脂組成物層の領域にガラスマスクを介して紫外線を照射した後、加熱して、紫外線露光部と非露光部を共にイミドさせ、かくして、紫外線露光部に対応するポリイミドからなるコア層と紫外線非露光部のポリイミドからなるクラッド層を有するポリイミド層を形成させる。

【 0 0 6 7 】

次に、上記ポリイミド層上に上記コア層よりも屈折率の低い材料からなるオーバークラッド層を前述した埋め込み型光導波路の製造方法と同様にして形成する。この後、前記基板をエッチング除去することによって、フレキシブル光導波路を得ることができる。

【 0 0 6 8 】

次に、本発明に従って、ポリカルボジイミドからなる光導波路の製造について説明する。ポリカルボジイミドからなる光導波路を製造するには、ポリカルボジイミドに 1, 4 - ジヒドロピリジン誘導体を配合して、感光性樹脂組成物とし、これを用いて基板上にコア層とクラッド層を形成し、更に、この上にオーバークラッド層を形成する。

【 0 0 6 9 】

ポリカルボジイミドを樹脂成分とする感光性樹脂組成物も、前述したポリアミド酸を樹脂成分とする感光性樹脂組成物と同様に、

(i) ポリカルボジイミドと、

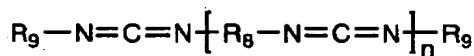
(ii) このポリカルボジイミド 1 0 0 重量部に対して、前記一般式 (I) で表される 1, 4 - ジヒドロピリジン誘導体からなる感光剤 0. 0 1 重量部以上、1 0 重量部未満とからなるものである。

【 0 0 7 0 】

本発明において、上記ポリカルボジイミドは、好ましくは、一般式 (III)

【 0 0 7 1 】

【化 7】



(III)

【0072】

(式中、 R_8 はジイソシアネート残基を示し、 R_9 はモノイソシアネート残基を示し、 n は 1～100 の範囲の整数である。)

で表される。

【0073】

本発明によれば、ポリカルボジイミドは、ポリマーの結晶化を抑えるために、通常、異なる 2 種以上のジイソシアネートからなる共重合体が用いられる。このようなポリカルボジイミド共重合体は、反応溶媒中、異なる 2 種以上のジイソシアネートをカルボジイミド化触媒の存在下に、用いるジイソシアネートにもよるが、一般的には、0～150℃の範囲、好ましくは、10～120℃の範囲の温度で反応させてカルボジイミド化を行い、好ましくは、反応性の高い芳香族モノイソシアネートによって末端を封鎖して得ることができる。

【0074】

芳香族モノイソシアネートによる末端の封鎖は、カルボジイミド化の初期、中期、末期又は全般にわたって、反応混合物に芳香族モノイソシアネートを加えて行うのが好ましい。反応の終点は、赤外線吸収スペクトル測定によるカルボジイミド基由来の吸収 (2140 cm^{-1}) の観測とイソシアネート基由来の吸収 (2280 cm^{-1}) の消失とによって確認することができる。

【0075】

上記一般式 (III) で表されるポリカルボジイミドにおいて、 R_8 は上記ジイソシアネート残基であり、ここに、ジイソシアネートとして、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソ

シアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、リジンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2, 4-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、1-メトキシフェニル-2, 4-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2, 2-ビス〔4-(4-イソシアネートフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス〔4-(4-イソシアネートフェノキシ)フェニル〕プロパン等を挙げることができる。

【0076】

これらのなかでは、特に、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1-ナフチルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート等が好ましく用いられる。このようなジイソシアネートは、単独で用いてもよく、また、2種以上を併用してもよい。

【0077】

また、上記一般式(III)で表されるポリカルボジイミドにおいて、R_gは上記末端の封鎖に用いるモノイソシアネートの残基であり、そのようなモノイソシアネートとしては、例えば、フェニルイソシアネート、p-ニトロフェニルイソシアネート、p-及びm-トリルイソシアネート、p-ホルミルフェニルイソシアネート、p-イソプロピルフェニルイソシアネート、1-ナフチルイソシアネート等を挙げることができる。特に、相互に反応せず、しかも、効率よくポリカルボジイミドの末端を封鎖することができる1-ナフチルイソシアネートが好ましく用いられる。

【0078】

ポリカルボジイミドの末端を封鎖するためには、これらのモノイソシアネートは、好ましくは、上記ジイソシアネート100モル部に対して1~10モル部の

観因で用いられる。ジイソシアネート100モル部に対して、モノイソシアネートの使用量が1モル部未満であるときは、得られるポリカルボジイミドが分子量が大きすぎたり、架橋反応が生じたりして、得られるポリカルボジイミド溶液の粘度の上昇や固化を引き起こるので、ポリカルボジイミド溶液の保存安定性が著しく低下する。他方、ジイソシアネート100モル部に対して、モノイソシアネートの使用量が10モル部を越えるときは、得られるポリカルボジイミド溶液の溶液粘度が低すぎるために、コーティングによる成膜性に劣ることとなる。即ち、ジイソシアネート100モル部に対して、モノイソシアネートを1～10モル部の範囲で用いて、ポリカルボジイミドを末端封鎖することによって、溶液の保存安定性にすぐれると共に、成膜性にもすぐれるポリカルボジイミド溶液を得ることができる。

【0079】

ジイソシアネートとして脂肪族ジイソシアネートと芳香族ジイソシアネートとを用いて、これらをカルボジイミド化触媒の存在下に反応させる場合には、反応温度は低いのがよく、通常、0～50℃の範囲であり、好ましくは、10～40℃の範囲である。反応温度が50℃よりも高いときは、芳香族ジイソシアネート相互の反応が優先的に進行し、脂肪族ジイソシアネートと芳香族ジイソシアネートの反応が十分に進行しない。

【0080】

次いで、このように、脂肪族ジイソシアネートと芳香族ジイソシアネートとからなるポリカルボジイミドと反応系中に過剰に存在する芳香族ジイソシアネートとをカルボジイミド化触媒の存在下で反応させるときは、反応温度は、通常、40～150℃の範囲であり、好ましくは、50～120℃の範囲である。反応温度が40℃よりも低いときは、反応の進行に不必要に時間を要し、他方、150℃を越えるときは、反応溶媒の選択が困難である。

【0081】

ジイソシアネートのカルボジイミド化反応において、反応溶媒は、ジイソシアネート濃度が5～80重量%の範囲にあるように用いるのが好ましい。この濃度が5重量%よりも低いときは、カルボジイミド化反応が進行しないことがある。

他方、80重量%を越えるときは、反応の制御が困難になるおそれがある。

【0082】

ジイソシアネートのカルボジイミド化反応において用いる有機溶媒や、また、得られたポリカルボジイミドを溶液として保存する際に用いられる有機溶媒は、従来、そのような目的に適うことが知られているものであれば、特に制限されるものではなく、従って、例えば、テトラクロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒を挙げることができる。これらの溶媒は単独で用いてもよく、また、2種以上を混合して用いてもよい。

【0083】

カルボジイミド化触媒としては、従来より知られているリン系触媒が適宜に用いられる。このようなリン系触媒としては、例えば、1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシドや、これらの3-ホスホレン異性体等のホスホレンオキシドを挙げることができる。

【0084】

カルボジイミド化反応の終了後、得られた反応混合物をメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ヘキサノン等の貧溶媒に投入し、ポリカルボジイミドを沈殿として析出させて、未反応のジイソシアネートや触媒を除去してもよい。このようにして得られたポリカルボジイミドを常法に従って洗浄、乾燥した後、適宜の溶媒に再度、溶解させることによって、ポリカルボジイミドの溶液安定性を向上させることができる。

【0085】

また、ポリカルボジイミド溶液に含まれる望ましくない副生成物は、例えば、適当な吸着剤等に吸着させ、除去して、ポリカルボジイミドを精製することもできる。上記吸着剤としては、例えば、アルミナゲル、シリカゲル、活性炭、ゼオ

ライト、活性酸化マグネシウム、活性ボーキサイト、活性白土、分子ふるいカーボン等を単独で、又は併用して用いることができる。

【 0 0 8 6 】

本発明において、ポリカルボジイミドは、前記一般式 (III) において、 n が 1 ～ 1 0 0 の範囲であり、重量平均分子量でいえば、2 0 0 ～ 2 0 0 0 0 の範囲にあるのが好適である。

【 0 0 8 7 】

ポリカルボジイミドを樹脂成分とする感光性ポリカルボジイミド樹脂組成物においても、前記感光剤は、ポリカルボジイミド 1 0 0 重量部に対して、0. 0 1 重量部以上、1 0 重量部未満の範囲で用いられ、好ましくは、0. 1 ～ 5 重量部の範囲で用いられる。感光性ポリアミド酸樹脂組成物の場合と同様に、ポリカルボジイミド 1 0 0 重量部に対して、感光剤を 1 0 重量部以上用いて、感光性樹脂組成物とすれば、これに紫外線照射し、加熱したとき、ポリカルボジイミドが近赤外領域において光吸収するようになる。しかし、感光剤の配合割合がポリカルボジイミド 1 0 0 重量部に対して、0. 0 1 重量部未満では、これに紫外線照射し、加熱したとき、ポリカルボジイミドが露光部と非露光部との間に光導波路構造を可能とするような屈折率差をもたない。

【 0 0 8 8 】

ポリカルボジイミド光導波路も、感光性ポリカルボジイミド樹脂組成物に紫外線照射した後、加熱して、ポリカルボジイミド自体には何らの変化を生じさせることなく、感光剤の分解残存物とその量によって、紫外線露光部と紫外線未露光部との間に屈折率に有効な差異を生ぜしめて、コア層とクラッド層を形成する以外は、前述したポリイミド光導波路と全く同様の第 1 の工程から第 5 の工程を経て、形成することができる。

【 0 0 8 9 】

従って、詳細な説明は省略して、その製造について簡単に説明すれば、適宜の基板上にアンダークラッド層を形成した後、前記感光性ポリカルボジイミド樹脂組成物をこのアンダークラッド層上に塗布し、乾燥させて、感光性ポリカルボジイミド樹脂組成物層を形成し、次いで、この感光性ポリカルボジイミド樹脂組成

物層の所要のコアパターンに対応する領域にマスクを介して紫外線を照射して、感光性樹脂組成物層に上記コアパターンに対応する紫外線露光部と紫外線非露光部とを形成し、この後、この感光性樹脂組成物層の上記紫外線露光部と紫外線非露光部を共に加熱して、上記紫外線露光部のポリカルボジイミドからなるコア層と紫外線非露光部のポリカルボジイミドからなるクラッド層とを含むポリカルボジイミド層を形成し、更に、このポリカルボジイミド層の上にオーバークラッド層を形成し、かくして、ポリカルボジイミド光導波路を得る。

【0090】

このように、アンダークラッド層を形成し、このアンダークラッド層の上にコア層とクラッド層とを有するポリカルボジイミド層を形成し、更に、このポリカルボジイミド層上にオーバークラッド層を形成して、埋め込み型の光導波路構造とする場合、コア層の周囲のクラッド層の屈折率は、コア層の屈折率よりも低くする必要がある。対照性の点からは、周囲のクラッドの屈折率はすべて同じであることが好ましい。従って、例えば、オーバークラッド層とアンダークラッド層とを同じポリカルボジイミドから形成することができる。

【0091】

感光性樹脂組成物として、このように、感光性ポリカルボジイミド樹脂組成物を用いる場合には、前述した感光性ポリアミド酸樹脂組成物を用いる場合と異なり、感光性ポリカルボジイミド樹脂組成物は、紫外線照射によっても、ポリカルボジイミド自体は変化しない。感光性ポリカルボジイミド樹脂組成物に紫外線を照射することによって、紫外線照射後のポリカルボジイミド中に残存する感光剤の分解物の残存成分とその量がこの樹脂層の加熱後の屈折率に影響を及ぼす。即ち、前述したように、非露光部中の感光剤は、例えば、200℃程度の温度で揮発するのに対して、露光部の感光剤は、例えば、300℃程度の温度でも、一部分が揮発するにすぎない。従って、本発明によれば、感光性ポリカルボジイミド樹脂組成物層に紫外線を照射した後、加熱させる際に、その加熱温度や昇温速度を調節することによって、加熱後のポリカルボジイミド中の感光剤の分解物の残存量を調節することができ、かくして、露光部と非露光部との間に目標とする屈折率差を得ることができる。

【 0 0 9 2 】

前述したように、ポリカルボジイミドへの感光剤の配合量を 0. 0 1 重量部以上、1 0 重量部未満の範囲内で調整することによって、得られる感光性ポリカルボジイミド樹脂組成物の露光部と非露光部の加熱後の屈折率差を調節することができる。即ち、一般に、ポリカルボジイミドへの感光剤の配合量を多くするほど、露光部の加熱後の屈折率は大きくなる。更に、露光部の残存感光剤（分解物）の揮発しやすさと、非露光部の残存感光剤（分解物）の揮発のしやすさは異なるので、加熱工程での熱プロファイルを変化させることによって、両者での残存量に差異をもたせることができ、結果として、屈折率に有効な差異を有せしめることができる。本発明によれば、感光性ポリカルボジイミド樹脂組成物に紫外線照射した後の加熱温度は、通常、1 0 0 ～ 3 0 0 ℃ の範囲である。

【 0 0 9 3 】

本発明によれば、感光性ポリカルボジイミド樹脂組成物層の紫外線露光部と紫外線非露光部を共に加熱して、上記コアパターンに対応する紫外線露光部のポリカルボジイミドからなるコア層と紫外線非露光部のポリカルボジイミドからなるクラッド層とを有するポリカルボジイミド層を形成する。本発明に従って、このようにして、コア層とクラッド層を形成すれば、コア層はクラッド層よりも高い屈折率を有する。

【 0 0 9 4 】

かくして、本発明によれば、感光性ポリカルボジイミド樹脂組成物のコアパターンに対応する領域に紫外線を照射し、紫外線非露光部と共に加熱する。即ち、紫外線非露光部を除去しないで、そのまま、紫外線露光部と共に加熱して、クラッド層を形成させるので、従来のウェットプロセスにおけるように、コア層によって段差が形成されず、コア層とクラッド層を有するポリカルボジイミド層は平坦な表面を有する。

【 0 0 9 5 】

感光性樹脂組成物として、感光性ポリカルボジイミド樹脂組成物を用いる場合も、コア層とクラッド層を有するポリカルボジイミド層上のオーバークラッド層は、アンダークラッド層と同じく、常法に従って、ポリカルボジイミドから形成

すればよい。特に、用いるポリカルボジイミドやその方法において、特に、限定されるものではないが、アンダークラッド層の場合と同様に、前述した感光性ポリカルボジイミド樹脂組成物を基板上に塗布し、乾燥させた後、露光せずに、そのまま加熱して、オーバークラッド層とすることができる。

【 0 0 9 6 】

本発明による感光性ポリカルボジイミド樹脂組成物層の紫外線非露光部は、これを加熱すれば、その際に、感光剤は、熱分解すると共に、上記層からの溶媒の除去によって分解物が樹脂中に固定されて、感光剤としての反応性は消失する。かくして、後工程において、紫外線非露光部に対応して形成されたクラッド層に如何に紫外線を照射しようとも、このクラッド層は紫外線に対して不活性であり、この点は、通常のレジストと異なる。

【 0 0 9 7 】

本発明において、コアの周囲、即ち、クラッドを均一にするためには、下地となるアンダークラッド層とコア層を有するポリカルボジイミド層上に形成するオーバークラッド層にコア層と同じ材料を用いることが実用上、有利である。即ち、コア層、クラッド層、すべて同じ感光性ポリカルボジイミド樹脂組成物を用い、前述したように、コアパターンを形成させる領域にのみ、紫外線を照射した後、加熱すればよい。しかし、本発明によれば、オーバークラッド層は、必要に応じて、ポリカルボジイミド以外の樹脂、例えば、エポキシ樹脂やポリカーボネート樹脂を用いることもできる。

【 0 0 9 8 】

上述したように、光導波路においては、コア層はクラッド層よりも屈折率が高いことが必要である。通常、両者の比屈折率差 Δ は、シングルモードの場合、0.2～1.0%程度あればよい。ここに、比屈折率差 Δ は、 n （コア）をコアの屈折率とし、 n （クラッド）をクラッドの屈折率とすると、

$$\Delta = \left(\left(n \text{ (コア)} - n \text{ (クラッド)} \right) / n \text{ (コア)} \right) \times 100 (\%)$$

で表される。例えば、シングルモード導波路を作製する場合には、両者の屈折率に0.2～1.0%程度の屈折率の差をもたせるようにすればよい。

【 0 0 9 9 】

本発明による光導波路としては、例えば、直線光導波路、曲がり光導波路、交差光導波路、Y分岐光導波路、スラブ光導波路、マッハツェンダー型光導波路、AWG型光導波路、グレーティング、光導波路レンズ等を挙げることができる。そして、これら光導波路を用いた光素子としては、波長フィルタ、光スイッチ、光分岐器、光合波器、光合分波器、光アンプ、波長変換器、波長分割器、光スプリッタ、方向性結合器、更には、レーザダイオードやフォトダイオードをハイブリッド集積した光伝送モジュール等を挙げることができる。

【0100】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、アンダークラッド層上に感光性樹脂組成物層を形成し、所要のコアパターンに対応する感光性樹脂組成物の領域に紫外線照射した後、紫外線露光部と紫外線非露光部を同時に加熱して、コア層とクラッドとを含む樹脂層を形成する。従って、このような方法によれば、感光性樹脂組成物層に紫外線照射した後、現像を行うことなく、コア層を得ることができ、工程が簡単化されるのみならず、現像に伴う種々の不都合が回避される。即ち、従来、感光性樹脂組成物を露光させた後、現像する際に生じていた現像ばらつき等のプロセス上の問題から解放されるので、パターン形成の歩留まりを飛躍的に向上させることができる。

【0101】

更に、本発明によれば、コア層とクラッド層とを含む樹脂層を同時に形成するので、従来のウェットプロセスによるようなコア層によって段差が形成されることがなく、このように、同時に形成したコア層とクラッド層は平坦な表面を有する樹脂からなる。従って、このような樹脂層上にオーバークラッド層を形成する際に、コア層によって形成される段差を均してオーバークラッド層を形成する必要がなく、かくして、段差中に気泡を嚙込むような不都合なしに、容易に表面の平坦なオーバークラッド層を形成することができる。

【0102】

更に、本発明によれば、感光剤として、1,4-ジヒドロピリジン誘導体を樹脂に配合して感光性樹脂組成物とし、これに紫外線照射し、次いで、加熱して、

樹脂層中に残存する上記感光剤の分解物の残存成分とその量によって、紫外線露光部の樹脂層と紫外線非露光部の樹脂層との間に有効な屈折率差を生じさせ、かくして、コア層とクラッド層を同時に形成する。従って、本発明によれば、用いる樹脂が特に制約を受けない。

【 0 1 0 3 】

【実施例】

以下に比較例と共に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【 0 1 0 4 】

実施例 1

窒素雰囲気下、500 mL 容量セパラブルフラスコ内で2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TFMB) 16.0 g (0.05 モル) をN, N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 152.8 g に溶解させた。攪拌しながら、この溶液に2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA) 22.2 g (0.05 モル) を加えた後、室温で24時間攪拌して、ポリアミド酸溶液を調製した。

【 0 1 0 5 】

次に、このポリアミド酸溶液に前記感光剤(EDHP) 0.38 g (ポリアミド酸溶液中のポリアミド酸(固形分) 100重量部に対して1.0重量部)を加えて、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を溶液として得た。

【 0 1 0 6 】

厚み1.0 mmの合成石英ガラス基板上に上記感光性ポリイミド酸溶液をスピンコート法にて塗布し、90℃で約15分間、乾燥させた後、真空雰囲気下、380℃で2時間、加熱して、ポリアミド酸をイミド化した。このようにして得られたポリイミドの膜厚は10 μmであった。このポリイミド膜をアンダークラッド層とした。

【 0 1 0 7 】

次に、このアンダークラッド層上に上記感光性ポリアミド酸溶液をスピンコート法にて塗布し、90℃で約15分間、乾燥させて、上記感光性ポリイミド樹脂

前駆体組成物層を形成した。この層の上に $8\ \mu\text{m}$ のライン幅を有する長さ $70\ \text{mm}$ のパターンが $50\ \mu\text{m}$ ピッチで描かれたガラスマスクを載置して、上方から $10\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射して、所定のパターンからなる光導波路のコア層のパターンを得た。この後、真空雰囲気下、 360°C で2時間加熱し、上記ポリアミド酸のイミド化を完結させて、コアパターンとクラッドを得た。コアパターンとクラッドの厚みはいずれも、 $7\ \mu\text{m}$ であった。

【0108】

次いで、上記クラッドの上に更に上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物をスピンコート法にて塗布した後、真空雰囲気下、 380°C で2時間加熱して、厚み $20\ \mu\text{m}$ のオーバークラッド層を形成し、かくして、埋め込み型の光導波路を得た。波長 $1.55\ \mu\text{m}$ にてカットバック法を用いて、この光導波路の損失評価を行ったところ、伝播損失は $1.2\ \text{dB}/\text{cm}$ であった。

【0109】

実施例2

窒素雰囲気下、 $500\ \text{mL}$ 容量セパラブルフラスコ内で2, 2'-ジフルオロベンジジン (FBZ) $11.0\ \text{g}$ (0.05 モル) をN, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) $132.8\ \text{g}$ に溶解させた。攪拌しながら、この溶液に2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物 (6FDA) $22.2\ \text{g}$ (0.05 モル) を加えた後、室温で24時間攪拌して、ポリアミド酸溶液を調製した。

【0110】

次に、このポリアミド酸溶液に前記感光剤 (EDHP) $0.66\ \text{g}$ (ポリアミド酸溶液中のポリアミド酸 (固形分) 100 重量部に対して 2.0 重量部) を加えて、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を溶液として得た。

【0111】

厚み $0.1\ \text{mm}$ の銅箔からなる基板上に上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物をスピンコート法にて塗布し、 90°C で約15分間、乾燥させた後、真空雰囲気下、 380°C で2時間、加熱し、ポリアミド酸をイミド化した。このようにして得られたポリイミドの膜厚は $10\ \mu\text{m}$ であった。このポリイミド膜をアンダー

クラッド層とした。

【0112】

次に、このアンダークラッド層上に前記感光性ポリアミド酸溶液をスピンコート法にて塗布し、90℃で約15分間、乾燥させた後、前記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層を形成した。この層の上に8 μ mのライン幅を有する長さ70mmのパターンが50 μ mピッチで描かれたガラスマスクを載置して、上方から10mJ/cm²の紫外線を照射して、所定のパターンからなる光導波路のコア層のパターンを得た。この後、真空雰囲気下、360℃で2時間加熱し、上記ポリアミド酸のイミド化を完結させて、コアパターンとクラッドを得た。コアパターンとクラッドの厚みはいずれも、7 μ mであった。

【0113】

次いで、上記クラッドの上に更に前記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物をスピンコート法にて塗布した後、真空雰囲気下、380℃で2時間加熱して、厚み10 μ mのオーバークラッド層を形成した。この後、塩化第二鉄／塩酸溶液を用いる既に知られているエッチング法によって、上記銅箔を除去して、全厚み27 μ mの埋め込み型のフレキシブル光導波路を得た。実施例1と同様にして、この光導波路の損失評価を行ったところ、伝播損失は1.5dB/cmであった。

【0114】

実施例3

実施例1において、アンダークラッド層とオーバークラッド層を実施例1で調製したポリアミド酸溶液を用いて形成した以外は、実施例1と同様にして、埋め込み型の光導波路を得た。実施例1と同様にして、この光導波路の損失評価を行ったところ、伝播損失は1.0dB/cmであった。

【0115】

実施例4

攪拌装置、滴下漏斗、還流冷却器及び温度計を取り付けた500mL容量の四つ口フラスコに窒素気流下、トリレンジイソシアネート（三井武田ケミカル（株）製T-80、異性体混合物）29.89g（171.6mmol）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート94.48g（377.52mmol）、

ナフタレンジイソシアネート 64.92 g (308.88 mmol) 及びトルエン 184.59 g を仕込んだ。更に、これに 1-ナフチルイソシアネート 8.71 g (51.48 mmol) と 3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-2-オキシド 0.82 g (4.29 mmol) を加え、窒素気流下、攪拌しながら、100℃に昇温し、2時間保持した。反応の進行は日本電子(株)製 FT-IR-230 装置を用いて赤外分光法によって確認した。即ち、イソシアネート基の N-C-O 伸縮振動 (2270 cm^{-1}) の吸収の減少とカルボジイミドの N-C-N 伸縮 (2135 cm^{-1}) の吸収の増加を観測した。赤外分光法によって反応の終点を確認し、得られた反応混合物を室温まで冷却してポリカルボジイミド溶液を得た。このポリカルボジイミドの重量平均分子量は 8000 (n の平均値は 40) であった。

【0116】

次に、このポリカルボジイミド溶液にポリカルボジイミド 100 重量部に対して前記感光剤 (EDHP) 1.0 重量部を加えて、感光性樹脂組成物を溶液として得た。

【0117】

厚み 1.0 mm の合成石英ガラス基板上に上記感光性ポリカルボジイミド溶液をスピンコート法にて塗布し、90℃で約 15 分間、乾燥させた後、真空雰囲気下、300℃で 2 時間、加熱した。このようにして得られたポリカルボジイミドの膜厚は $10\text{ }\mu\text{m}$ であった。このポリカルボジイミド膜をアンダークラッド層とした。

【0118】

次に、このアンダークラッド層上に上記感光性ポリカルボジイミド溶液をスピンコート法にて塗布し、90℃で約 15 分間、乾燥させて、上記感光性ポリカルボジイミド層を形成した。この層の上に $8\text{ }\mu\text{m}$ のライン幅を有する長さ 70 mm のパターンが $50\text{ }\mu\text{m}$ ピッチで描かれたガラスマスクを載置して、上方から 10 mJ/cm^2 の紫外線を照射して、所定のパターンからなる光導波路のコア層のパターンを得た。この後、真空雰囲気下、300℃で 2 時間加熱して、コアパターンとクラッドを得た。コアパターンとクラッドの厚みはいずれも、 $10\text{ }\mu\text{m}$ で

あった。

【0119】

次いで、上記クラッドの上に更に上記感光性ポリカルボジイミド溶液をスピンコート法にて塗布した後、真空雰囲気下、300℃で2時間加熱して、厚み10 μm のオーバークラッド層を形成し、かくして、埋め込み型の光導波路を得た。波長1.55 μm にてカットバック法を用いて、この光導波路の損失評価を行ったところ、伝播損失は1.1 dB/cmであった。

【0120】

実施例5

攪拌装置、滴下漏斗、還流冷却器及び温度計を取り付けた500 mL容量の四つ口フラスコに窒素気流下、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート89.01 g (355.68 mmol)、ナフタレンジイソシアネート24.92 g (118.56 mmol)、ヘキサメチレンジイソシアネート44.87 g (266.76 mmol) 及びトルエン216.56 gを仕込んだ。更に、これに1-ナフチルイソシアネート7.52 g (44.46 mmol) と3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-2-オキシド0.71 g (3.705 mmol)を加え、25℃で3時間攪拌した後、攪拌しながら、100℃に昇温し、更に、2時間保持した。反応の進行は日本電子(株)製FT-IR-230装置を用いて赤外分光法によって確認した。即ち、イソシアネート基のN-C-O伸縮振動(2280 cm^{-1})の吸収の減少とカルボジイミドのN-C-N伸縮(2140 cm^{-1})の吸収の増加を観測した。赤外分光法によって反応の終点を確認し、得られた反応混合物を室温まで冷却してポリカルボジイミド溶液を得た。このポリカルボジイミドの重量平均分子量は8000 (nの平均値は40)であった。

【0121】

次に、このポリカルボジイミド溶液にポリカルボジイミド100重量部に対して前記感光剤(EDHP)1.0重量部を加えて、感光性樹脂組成物を溶液として得た。

【0122】

この感光性樹脂組成物溶液を用いて、実施例1と同様にして、埋め込み型の光

導波路を得た。波長 $1.55\mu\text{m}$ にてカットバック法を用いて、この光導波路の損失評価を行ったところ、伝播損失は $1.1\text{dB}/\text{cm}$ であった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

(A) から (E) は、従来の現像工程を含む感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を用いる埋め込み型光導波路の製造工程を示す図である。

【図 2】

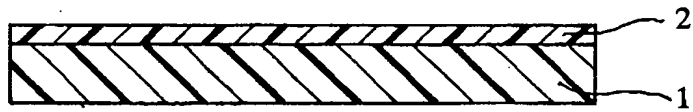
(A) から (E) は、本発明に従って、現像工程を含まない感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を用いる埋め込み型光導波路の製造工程を示す図である。

【符号の説明】

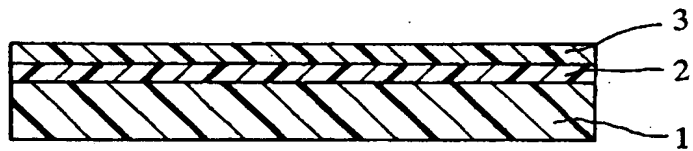
- 1 … 基板
- 2 … アンダークラッド層
- 3 … 感光性ポリアミド酸樹脂組成物層
- 4 … ガラスマスク
- 5、5 a … コア層
- 5 b … クラッド
- 6 … オーバークラッド層
- 7 … ポリイミド層

【書類名】 図面

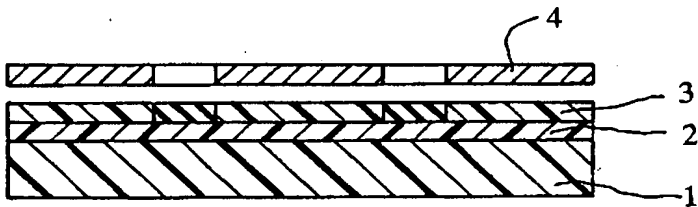
【図 1】



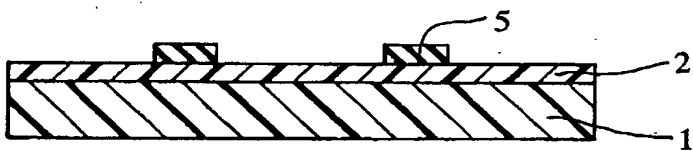
(A)



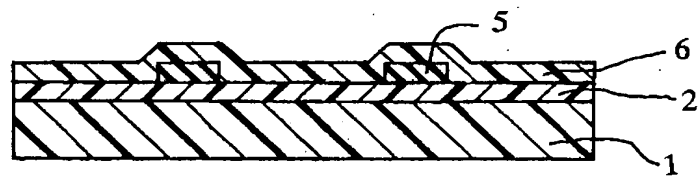
(B)



(C)

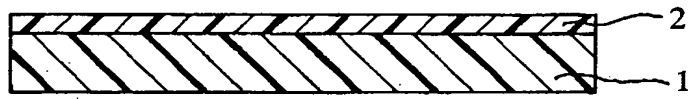


(D)

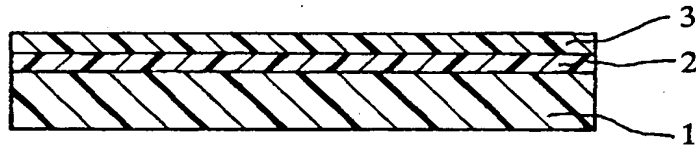


(E)

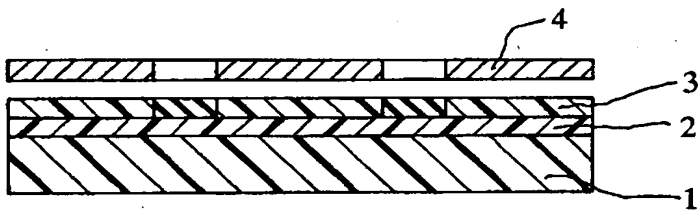
【図 2】



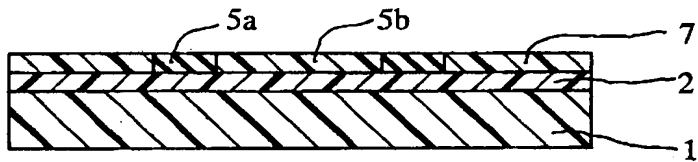
(A)



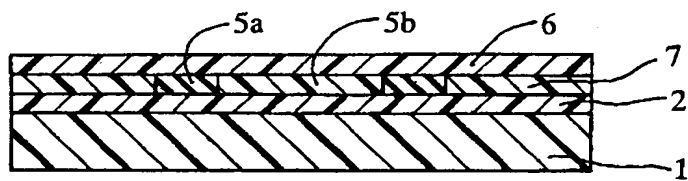
(B)



(C)



(D)



(E)

【書類名】要約書

【要約】

【課題】ウェットプロセスによりながら、現像工程を含まず、従って、コア層上にオーバークラッド層を平坦に形成することができ、しかも、用いる樹脂を自由に選択することができるポリマー光導波路の製造方法を提供する。

【解決手段】本発明によれば、

(a) 基板上にアンダークラッド層を形成する工程、

(b) 1, 4-ジヒドロピリジン誘導体と樹脂とを含む感光性樹脂組成物層を上記アンダークラッド層上に形成する工程、

(c) 上記感光性樹脂組成物層のコアパターンに対応する領域にマスクを介して紫外線を照射して、上記感光性樹脂組成物層に紫外線露光部と紫外線非露光部とを形成する工程、

(d) 上記感光性樹脂組成物層の紫外線露光部と紫外線非露光部とを加熱する工程、

(e) 上記加熱後の感光性樹脂組成物層の上にオーバークラッド層を形成する工程

を含むことを特徴とするポリマー光導波路の製造方法が提供される。

【選択図】なし

【書類名】 手続補正書
【提出日】 平成15年 3月 5日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2003- 59233
【補正をする者】
 【識別番号】 000003964
 【氏名又は名称】 日東電工株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100079120
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 牧野 逸郎
【手続補正 1】
 【補正対象書類名】 特許願
 【補正対象項目名】 発明の名称
 【補正方法】 変更
 【補正の内容】
 【発明の名称】 ポリマー光導波路の製造方法
 【プルーフの要否】 要

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003964]

1. 変更年月日 1990年 8月31日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
氏 名 日東電工株式会社